

19 JAN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月12日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/013702 A1

(51) 国際特許分類: G03G 9/087, C08G 63/685, 63/82

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009811

(22) 国際出願日: 2003年8月1日 (01.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-225151 2002年8月1日 (01.08.2002) JP
特願2002-225139 2002年8月1日 (01.08.2002) JP
特願2003-025883 2003年2月3日 (03.02.2003) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 寺内 知哉 (TER-AUCHI, Tomoya) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 石川 恵一 (ISHIKAWA, Keiichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). リンウッド ブラントン ミュア 三世 (MUIRE III, Linwood Blanton) [US/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BINDER RESIN FOR TONER AND TONERS

(54) 発明の名称: トナー用バインダー樹脂およびトナー

(57) Abstract: An object of the invention is to provide a binder resin for toner and toners which fill marketing needs for bisphenol A- and tin-free ones from the standpoint of environmental protection and are excellent in low-temperature fixing properties, offset resistance, and smearing properties. The above object is attained by a binder resin for toner which is produced by using a titanium- or germanium-containing catalyst and preferably contains structures resulting from a branched or alicyclic alcohol and in which structures resulting from terephthalic acid accounts for at least 60 mole % of the whole acid component, and toners produced by using the binder resin.

(57) 要約: 本発明の目的は、ビスフェノールA構造フリー、錫フリーと言う環境保護の観点に立つての市場からの要望に対応しつつ、優れた低温定着性、耐オフセット性に加え、スミア性に優れたトナー用バインダー樹脂およびトナーを提供することである。チタンやゲルマニウムを含有する触媒を用いて得られ、好ましくは分岐型や脂環型のアルコール由来の構造を有し、酸成分として全酸成分のモル数に対して、60モル%以上がテレフタル酸由来の構造を有するトナー用バインダー樹脂およびそれを用いたトナーによって上記の目的が達成された。

Best Available Copy

明細書

トナー用バインダー樹脂およびトナー

技術分野

本発明は、ポリエステル系トナー用バインダー樹脂およびトナーに関する。更に詳しくは、耐ホットオフセット性、定着性等のトナーとしての性能バランスに優れた電子写真用トナー用バインダー樹脂および電子写真用トナーに関する。

背景技術

近年、電子写真法を利用した複写機やプリンターへの要求性能が高度化している。一般に、複写機やプリンターに於ける電子写真法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで潜像を、トナーを用いて現像し、紙などの被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法（熱ロール定着方式）が行われている。この熱ロール定着方式においては、消費電力等の経済性の向上、複写速度の上昇等のため、より低温で定着可能な定着性の良好なトナーが要求されている。一方で、熱ロール定着方式においては、熱ロール表面とトナーが熔融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被着シートにこれが再転移して汚す、所謂オフセット現象という問題が生じる。このオフセット現象を発生させないことも、重要なトナー性能への要求の一つである。さらには、複写機、プリンターの高速化に伴い、帯電部位の高性能化の要求も高まってきている。すなわちトナーに対し、より高度な耐久性が必要とされてきており、長期耐刷安定性が必要になりつつある。

定着性を良好なものとする為に、結着（バインダー）樹脂を低分子量化し、定着温度を低くしようとする等の試みが一般的である。しかしながら、低分子量化することにより樹脂粘度は低下するが、同時に樹脂の強度および凝集力も低下してしまい、トナーの耐久性の低下および定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じる。また、高分子量の樹脂と低分子量の樹脂を混合使用して分子量分布を広くしたものを該結着樹脂として用いる方法や、あるいは、さらに結着樹脂の高分子量部分を架橋させたりすることなどが行われていた。しかしながらこの方法においては、樹脂の粘度が上昇してしまい、逆に、定着性を満足させるこ

とが困難となる。

このような相反する性能を要求される結着樹脂として、従来、主に用いられてきたスチレン-アクリル系樹脂に代えて、バインダー樹脂としてより高密度なポリエステル樹脂を用いたトナーが種々提案されている（例えば、特開昭61-284771号公報、特開昭62-291668号公報、特公平7-101318号公報、特公平8-3663号公報、米国特許第4,833,057号等）が、特に近年の高度化する市場の要望に対して充分対応できるとは言えないのが現状である。さらに市場からは省資源化、環境保護の観点から、両面印刷、両面コピーが当たり前になりつつあり、この点からトナーには定着性、耐オフセット性に加えてスミア性の向上を求める声もある。

またポリエステル樹脂を用いたトナーの原料としては、従来、ビスフェノールA誘導体や、ポリエステルを製造する際の触媒として、錫系触媒を使用している物が多い。一方、近年、種々の用途でビスフェノールA、錫などが環境に影響を与える恐れがあるとの議論があり、環境保護の観点から市場からはそれらを含有しない製品の要望もある。

また、他の省資源化の観点として、近年、人口の増加、エネルギーの使用が拡大に伴う資源の枯渇化があり、省資源・省エネルギー・資源のリサイクル等が望まれている。なかでもPETボトルは、各自治体等で回収され、各種衣料や容器に利用され始めており、また新たな用途開発も望まれている。

発明の開示

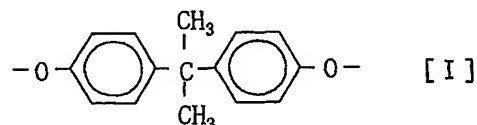
従って、本発明の目的は、省資源化、環境保護を求める市場の声に対応しつつ、且つ高性能の、特にスミア性に優れたトナー用バインダー樹脂およびトナーを提供することにある。

本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、以下に記述する発明に至った。

即ち本発明の

第1の発明は、少なくともカルボン酸由来の構造とアルコール由来の構造とからなるポリエステル構造を有するトナー用バインダー樹脂であって、

下記 [I] の構造単位が、全アルコール由来の構造単位の 1 モル%以下であり、



錫の含有率が 5 p p m 以下であり

チタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素の含有率が 1 0 p p m
～ 1 5 0 0 p p m であり、

熔融温度が 1 1 0 °C 以上

である事の特徴とするトナー用バインダー樹脂である。

第 2 の発明は、全てのカルボン酸由来の構造単位と全アルコール由来の構造単位
の和を 1 0 0 モル%とした場合に

0. 1 ～ 1 0 モル%のイソシアネート化合物由来の構造単位を有することを特徴
とするトナー用バインダー樹脂である。

第 3 の発明は、T H F 不溶成分が 0 ～ 4 0 質量%

T H F 可溶成分が 1 0 0 ～ 6 0 質量%

であるトナー用バインダー樹脂である。

第 4 の発明は、カルボン酸由来の構造の 6 0 モル%以上がテレフタル酸由来の
構造であり、

アルコール由来の構造単位の 4 0 モル%以上がエチレングリコール由来の構造
であり、

アルコール由来の構造単位の 7 5 モル%以上がエチレングリコールとネオペンチ
ルグリコール由来の構造であることを特徴とするトナー用バインダー樹脂である。

第 5 の発明は、少なくともカルボン酸由来の構造とアルコール由来の構造と
からなるポリエステル構造を有するトナー用バインダー樹脂であって、

OH 価が 30 ～ 90 K O H m g / g であり

ガラス転移点が 0 ～ 5 0 °C であるポリエステル樹脂 (A) 10 ～ 60 質量%と、

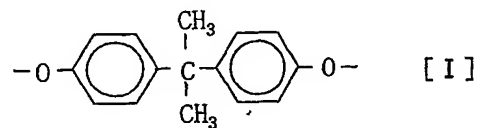
OH 価が 10 K O H m g / g 以下であり、

数平均分子量が 1 0 0 0 ～ 4 0 0 0 であり、

且つポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量 100 モル%に対して、少なくとも 10 モル%以上のイソフタル酸由来の構造単位を有するポリエステル樹脂 (B) 40~90 質量%と

多価イソシアネートとから得られ、

下記 [I] の構造単位が、全アルコール由来の構造単位の 1 モル%以下であり、



熔融温度が 110℃以上

であるトナー用バインダー樹脂である。

第 6 の発明は、ポリエステル (A) の数平均分子量が 1000~4000 であり、且つポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量 100 モル%に対して、2~20 モル%の 3 価以上の多価アルコール由来の構造単位を有し、

ポリエステル (B) のガラス転移点が 40~80℃であることを特徴とするトナー用バインダー樹脂である。

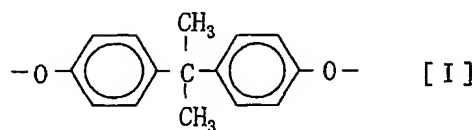
第 7 の発明は、上記のトナー用バインダー樹脂を用いたトナーである。

これらの発明によれば、ビスフェノール A 構造の極めて少ない、かつスミア性にも優れた高性能のトナー用バインダー樹脂およびトナーを得ることが出来るため、本発明の工業的意義は大きい。

発明を実施するための最良の形態

以下、まず上記第 1~第 4 の発明を詳細に説明する。本発明においては、構造単位のことを単に構造と言うことがある

本発明に用いられるトナー用バインダー樹脂は、ポリエステル構造を有し、下記 [I] の構造単位が、全アルコール由来の構造単位の 1 モル%以下であり、錫の含有率が 5 ppm 以下であり、チタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素の含有率が 10 ppm~1500 ppm である事の特徴としている。

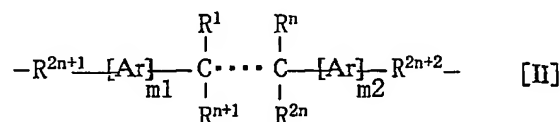


より詳細には、本発明のトナー用バインダー樹脂は以下の構成であることが好ましい。

[[A] COO [B] O (CO)] で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリエステル樹脂であって、

[A構造] が脂肪族、脂環族、芳香族構造を有する構造であり、

[B構造] の99モル%以上が [II] の構造であり



(式中、Ar は芳香族構造を有する基であり

$0 \leq m1 \leq 1$ 、 $0 \leq m2 \leq 1$ であり

$2 \leq n \leq 20$ であり

$R^1 \sim R^{2n+2}$ は、炭素、水素、酸素、窒素、燐、珪素から選ばれる元素からなる基および／または共有結合であり、互いに結合して環状構造や、(二重) 結合を形成しても良い。)

錫の含有率が5ppm以下であり

チタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素の含有率が10ppm～1500ppmである。

本発明の上記ポリエステル樹脂は、通常多価カルボン酸やその酸無水物と、特定の多価アルコールとの重縮合反応によって得られる。[A構造]は上記カルボン酸に、[B構造]は上記のアルコールに由来する構造である。

上記カルボン酸は、炭素数1～20の炭化水素において水素の1～5個、好ましくは1～3個がカルボキシル基に置換された構造の化合物が好ましい。この炭化水素は脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素である事が好ましい。具体的にはマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂

肪族ジカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸類、これらジカルボン酸の無水物である無水フタル酸等が挙げられる。また、これらのジカルボン酸の低級アルキルエステルなども上記の重縮合反応に用いることができる。上記の低級アルキルエステルは、後述する多価アルコールとのエステル交換による重縮合反応によってポリエステルを得ることが出来る。これらの中でも芳香族ジカルボン酸が好ましく、より好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸である。

上記の多価カルボン酸は2種以上を組み合わせて用いることも出来る。

また、分子量を調整する目的で1価のカルボン酸および多価カルボン酸を用いることもできる。1価のカルボン酸で好ましいものとしては、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪族カルボン酸が挙げられ、分岐していても、不飽和基を有していてもよい。また、これら脂肪族1価カルボン酸は、ガラス転移点を下げる性質があるため、ガラス転移点調節のために好ましく用いられる。他に、安息香酸やナフタレンカルボン酸などの芳香族カルボン酸を用いてもよい。これらの1価のカルボン酸は、全カルボン酸に対して0モル%～30モル%、好ましくは0モル%～15モル%の量で用いられる。

上記の1価のカルボン酸は2種以上を併用することが出来る。

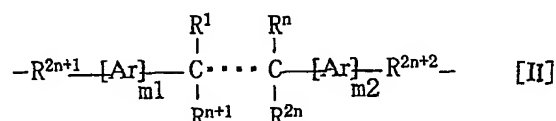
3価以上の多価カルボン酸は後述する分子量分布を広げる効果や、樹脂の結晶化を阻害する効果があるため好ましく用いられる。具体的にはとしてはトリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの酸無水物などが挙げられ、特にトリメリット酸及びその酸無水物が好ましい。これらの3価以上の多価カルボン酸は、全カルボン酸に対して0モル%～30モル%、好ましくは1モル%～30モル%、より好ましくは1モル%～10モル%、特に好ましくは2モル%～10モル%の量で用いられる。

またこれらを2種以上併用することもできる。

本発明におけるポリエステル樹脂の〔A構造〕部は、カルボン酸由来の構造単

位であり、トナー性能と共に、後述するPET樹脂等を原料として用いるポリエステル樹脂の製造方法や原料コスト、供給安定性などを鑑みると、全カルボン酸由来の構造単位の60モル%以上がテレフタル酸由来の構造を有することが好ましい。この他には、従来ポリエステル樹脂を製造する際に用いられているものを用いることができるが、ビスフェノールA骨格を有するものは、使用しないことが好ましい。

上記のアルコールは、好ましくは、下記〔II〕の構造を含有している。



(式中、Arは芳香族構造を有する基であり

$0 \leq m1 \leq 1$ 、 $0 \leq m2 \leq 1$ であり

$2 \leq n \leq 20$ であり

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{2n+2}$ は、炭素、水素、酸素、窒素、磷、珪素から選ばれる元素からなる基および／または共有結合であり、互いに結合して環状構造や、(二重)結合を形成しても良い。)

上記のアルコールとして具体的には、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、フタルアルコール等の多価アルコールが挙げられる。これらの中でも分岐および／または環状構造を有するネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましく、特にネオペンチルグリコールが好ましい。

上記の多価アルコールは2種以上を組み合わせて用いることが出来る。

上記の多価アルコールは、トナー用バインダー樹脂として優れた性能を発現させるのに極めて有用であるが、ビスフェノールA骨格を有する化合物、具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールA-2プロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA-3プロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA-ポリプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールA-2エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA-3エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA-ポリエチレンオキシド付加物とは異なる構造を有している。このようなビスフェノールA構造を有するアルコールは、全アルコールに対して1モル%以下、好ましくは0モル%の量で用いられる。上記の量が1モル%を越えると、後述するスメア性が不十分となることがある。

また、分子量を調整する目的で1価のアルコールおよび3価以上の多価アルコールを用いることもできる。1価のアルコールで好ましいものとしては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアシルアルコールなどの脂肪族モノアルコールなどが挙げられ、分岐や不飽和基を有していてもよい。これらの1価のアルコールは、全アルコールの0モル%~25モル%、好ましくは0モル%~15モル%の量で用いられる。

3価以上の多価アルコールは、後述する分子量分布を広げる効果や、樹脂の結晶化を阻害する効果があるため好ましく用いられ、具体的には、トリメチロールプロパン、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン等が挙げられ、トリメチロールプロパン、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールエタンが好ましく、トリメチロールプロパンが特に好ましい。これらの3価以上の多価アルコールは、全アルコールの1モル%~25モル%、好ましくは1モル%~20モル%、更に好ましくは2モル%~12モル%、特に好ましくは2モル%~10モル%の量で用いられる。

上記の1価のアルコールや3価以上の多価アルコールは2種以上を併用することが出来る。

本発明におけるポリエステル樹脂は、通常上記の多価カルボン酸と多価アルコールとから得られるが、他のポリエステルも原料として使用し、解重合、重縮合によってポリエステル樹脂を製造することが好ましい。特に好ましいポリエステルはポリエチレンテレフタレート（PET）である。上記のPETは、廃物より回収されたリサイクルPETであっても良い。通常のリサイクル品PETは、フレーク状に加工したものであり、重量平均分子量で30000～90000程度のものであるが、PETの分子量分布、組成、製造方法、使用する際の形態等に制限されることはない。また、リサイクル品に制限されることはない。

上記PETの含有量は、ポリエステル樹脂中の全アルコール成分のモル数を100モル%とした時に、PET由来のアルコール成分であるエチレングリコールのモル数として、40モル%以上であることが、後述する重縮合反応性を考慮すると好ましい。

また、アルコール成分として、少なくとも、PET由来のエチレングリコールと、分岐構造および／または環状構造を有するアルコール、好ましくはネオペンチルグリコールとを含有することが好ましく、その含有量は、全アルコール成分のモル数を100モル%とした時に、エチレングリコールと、分岐構造および／または環状構造を有するアルコール、好ましくはネオペンチルグリコールとの和が75モル%以上であることが好ましい。

本発明におけるポリエステル樹脂を得る際の重縮合反応は、窒素ガス等の不活性ガス中での、例えば無溶剤下高温重縮合、溶液重縮合等の公知の方法により行なうことができる。反応に際しての酸モノマーとアルコールモノマーの使用割合は、前者のカルボキシル基に対する後者の水酸基の割合で0.7～1.4であることが一般的である。

また、PETを原料として用いる際には、予め、PETとアルコールモノマーを添加し、PETの解重合反応を行った後に、残りのアルコールおよび酸モノマーを添加し、重縮合反応を行っても良いし、また、PETとアルコールモノマーと酸モノマーを一括で仕込み、解重合反応と重縮合反応を同時に行っても良い。

上記ポリエステル樹脂を得る際の重縮合反応、または、重縮合反応および解重

合反応を行う方法においては、触媒が用いられる。上記の触媒はチタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素を含有する触媒であり、ジブチル錫オキサイド等の錫系触媒や三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒等とは異なるものである。上記の中でもチタン、および／またはゲルマニウムを含有する触媒が好ましく、特にチタンを含有する触媒が好ましい。チタンを含有する触媒として、チタンアルコキシド、チタンアシレート、チタンキレート等を使用することがさらに好ましく、特に好ましくは、テトラノルマルブチルチタネート、テトラ（２-エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネートを使用することが好ましい。ゲルマニウムを含有する触媒としては二酸化ゲルマニウム等が挙げられる。また、その際の上記触媒の添加量としては０．０１質量％～１．００質量％であることが好ましい。上記の触媒は、２種以上を組み合わせ使用しても良い。また触媒の使用時期に制限はなく、重縮合開始時から用いても良く、また、重縮合途中で添加しても良い。

上記チタンを含有する触媒に相当するものの具体的商品名として、チタンアルコキシドとしては、オルガチックスＴＡ－２５（テトラノルマルブチルチタネート）、ＴＡ－３０（テトラ（２-エチルヘキシル）チタネート）、ＴＡ－７０（テトラメチルチタネート）等、チタンアシレートとしては、オルガチックスＴＰＨＳ（ポリヒドロキシチタンステアレート）等、チタンキレートとしては、オルガチックスＴＣ－４０１（チタンテトラアセチルアセトナート）、ＴＣ－２００（チタンオクチレングリコレート）、ＴＣ－７５０（チタンエチルアセトアセテート）、ＴＣ－３１０（チタンラクテート）、ＴＣ－４００（チタントリエタノールアミネート）等（いずれも松本製薬工業株式会社製）を例示することができるが、これに限定されるものではない。

チタンを含有する触媒は、特に上記のポリエステルが存在下に重縮合および解重合を行う触媒として高い性能を有している。チタンを含有する触媒は、水が系内に存在する場合に触媒活性が失活されてしまう為、一般にはエステル交換反応の触媒として知られている。ポリエステルの存在下に重縮合および解重合を行う方法は、重縮合反応時に生成される水が比較的少なく、チタンを含有する触媒

を用いても触媒活性の失活が抑制される。この点もチタンを含有する触媒を用いて本発明のポリエステル樹脂を製造する際に、原料としてPETを代表例とするポリエステルの存在下に重縮合反応、解重合反応を利用することが好ましい理由である。

本発明におけるポリエステル樹脂は、200℃～270℃で重縮合、または、解重合および重縮合を行って製造することが好ましい。より好ましい温度は220℃～260℃である。反応温度が200℃以下の場合、解重合する際にPETを代表例とするポリエステルの溶解性が低く反応時間が延びたり、テレフタル酸等酸成分の多価アルコールに対する溶解性も低くなることがある。反応温度が270℃以上の場合、原料の分解が起こることがある。

上記のようにして得られるポリエステル樹脂を用いる本発明のトナー用バインダー樹脂は、チタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素の含有量が10～1500ppm好ましくは30～1000ppmである。また、上記のポリエステル樹脂には錫の含有量は0～5ppmである。これは、主として原料にPETを代表例とするポリエステルのリサイクル品を用いた場合、リサイクル品中に含まれていることがある錫に由来するものである。上記の錫含有量の、より好ましい値は0ppmである。

上記の樹脂中の金属分析は、原子吸光分析法やプラズマ発光分析法等、公知の金属分析方法を用いることにより確認し得る。

先述のように、トナーに求められる性能としては、良定着性、高強度、高凝集力、高耐久性、定着ロールへのオフセット防止等があり、これらの性能を両立させる方法として、結着樹脂の広分子量分布化が有力である。

分子量分布は、主として前述の3官能以上の多価カルボン酸や3官能以上の多価アルコールの使用量で容易かつ比較的広い範囲で制御することが出来る。

本発明のポリエステル樹脂は、ピーク分子量が1000以上20000以下の範囲のものが好ましい。ピーク分子量が1000未満の場合、樹脂強度および凝集力が低く、耐久性および耐オフセット性が不十分なことがあり、20000以上の場合、定着性が不十分な場合がある。

本発明のポリエステル樹脂は、溶剤不溶の樹脂が含まれることがある。ここでいう溶剤不溶部とは、溶剤としてテトラヒドロフラン（THF）を用い、樹脂を溶解させた際に、不溶となった部分のことを意味する。上記のTHF不溶部は、主にポリエステル樹脂が3次元架橋したものである。上記のTHF不溶部は、0～40質量%、好ましくは1～40質量%、より好ましくは1～25質量%であり、上記のTHF可溶部は、100～60質量%、好ましくは99～60質量%、より好ましくは99～75質量%である。

THF可溶部の分子量分布は2～25であるものが好ましく、より好ましくは2～20であり、更に好ましくは3～10である。また、そのピーク分子量が1000以上20000以下の範囲のものが好ましい。またTHF可溶部は、そのアルコール由来の構造単位との和を100モル%として、好ましくは上記アルコール由来の構造単位の内、

2価のアルコール由来の構造単位(2AU1)が80～100モル%、

3価のアルコール由来の構造単位(3AU1)が0～20モル%

の割合で含まれる。

上記のTHF不溶部を含有するポリエステル樹脂は、実質的に広い分子量分布を有しているが、製造時に一部の樹脂が不溶となるため、溶液粘度が低下し、生産性良く広分子量分布のポリエステル樹脂を得られることがある。

上記THF不溶部は、そのアルコール由来の構造単位との和を100モル%として、好ましくは上記アルコール由来の構造単位の内、

2価のアルコール由来の構造単位(2AU2)が70～99モル%であり、

3価のアルコール由来の構造単位(3AU2)が1～30モル%

の割合で含まれる。

上記のTHF不溶成分は、後述する実施例の欄に記載する方法で規定される物であり、その中に含まれるTHF可溶成分は実質的に1質量%以下である。またTHF可溶成分中に含まれるTHF不溶成分の割合は、実質的に1質量%以下である。

THF不溶部の構造の分析方法としては、次のような方法が好ましく用いられ

る。すなわち、THF不溶部を硫酸等で加水分解を行った後、得られた成分を液体クロマトグラフィー（LC）、ガスクロマトグラフィー（GC）、核磁気共鳴スペクトル（NMR）、赤外分光法（IR）などの公知の方法で構造解析や定量を行う方法である。

THF可溶部の構造の分析方法としては、上記の方法の他、直接LC、NMR、IRなどで構造解析と定量を行うことが出来る場合がある。

本発明のポリエステル樹脂は、イソシアネート化合物由来の構造単位を、ポリエステル樹脂の全ての酸由来の構造単位と全てのアルコール由来の構造単位の和を100モル%として、0.1～10モル%、好ましくは0.1～4モル%の割合で有している事が好ましい。これは主としてポリエステル樹脂を多価イソシアネートと反応させて架橋させ、高分子量化した成分や、溶媒不溶成分を生成させて広分子量分布化を図る方法（ウレタン伸長法）によって導入される。ここで用いられる多価イソシアネートとして具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネートなどのジイソシアネートなどが挙げられる。また、その他三価以上の多価イソシアネートを用いることも可能である。上記のイソシアネートは2種類以上を併用することも出来る。

イソシアネート化合物由来の構造単位は高い分子間結合力を有しているので、良好な機械的耐久性を得ることが出来る、より高いスミア性を実現できる等と言う効果があるのも好ましく用いられる理由の一つである。

上記のイソシアネート化合物は、上記の全カルボン酸由来の構造単位と全アルコール由来の構造単位との和を100モル%として、0.1～10モル%、好ましくは4モル%の量用いられる。

上記のウレタン伸長法のより好ましい方法としては、ポリエステル樹脂として、OH価の比較的高いポリエステル樹脂（a-0）とOH価の比較的低いポリエステル樹脂（a-2）とを併用する方法が挙げられる。この方法では、ポリエステル樹脂（a-0）がポリエステル樹脂（a-2）よりイソシアネートと反応し易く、高分子

量化が優先的に進行するため、分子量分布を効率よく広げることが出来る他、ポリエステル樹脂 (a-0) とポリエステル樹脂 (a-2) の使用量比によって、分子量分布の制御を容易に行うことが出来る。上記のポリエステル樹脂 (a-0) のOH価は、上記の多価イソシアネートの反応性を考慮するとその下限が、好ましくは15 mg KOH/gであり、より好ましくは30 mg KOH/gである。一方、その上限は90 mg KOH/gが好ましく、より好ましくは70 mg KOH/gである。また、本発明におけるポリエステル樹脂(a-2)のOH価は、10 mg KOH/g以下、好ましくは7 mg KOH/g以下であることが、ポリエステル樹脂と多価イソシアネートとの反応を阻害しない為、および最終的に得られるトナー用バインダー樹脂が良好な定着性と耐オフセット性のバランスを示す上で好ましい。

なお、OH価は、樹脂1 g中のOH基をエステル化するのに必要な酸無水物を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数を指す。OH価の測定方法は、公知の酸無水物による逆滴定により行われる。特に酸無水物に無水フタル酸、触媒にイミダゾールを使用する方法が望ましく、これら酸無水物、触媒を溶かす溶剤にはピリジンを用いて反応試薬とする。反応試薬と樹脂を反応させた後にこれらを希釈する溶剤には、ピリジン又はテトラヒドロフラン等、樹脂の溶解性に優れた溶剤を使用する。

本発明におけるポリエステル樹脂 (a-0) とポリエステル樹脂 (a-2) とを併用する方法を詳述する。

上記の方法において、ウレタン伸長は主にポリエステル樹脂 (a-0) と多価イソシアネートとの反応で達成され、ウレタン変性ポリエステル(ua-1)が生成する。この際、多価イソシアネートは、ポリエステル樹脂 (a-0) の水酸基価1モル当量に対してイソシアネート基として1モル当量以下で使用する事が好ましく、更には0.5モル当量以下で使用する事が好ましい。1モル当量以上であると、反応系内の粘度上昇が著しく、定着性が低下し、同時に製造されるウレタン変性ポリエステル樹脂中に多価イソシアネートが、未反応のまま存在する可能性があり、安全性の面で問題が生じる場合がある。

前記ポリエステル樹脂と多価イソシアネートとの反応は、公知の反応装置を制限無く用いることが出来る。具体的には、攪拌機付き反応器や二軸混練機などが挙げられる。これらの中でも、反応効率や樹脂の均一性等の点から二軸混練機等の混練装置を用いることが好ましい。その際の混練機内の温度は反応を十分に完結させる観点から、100℃以上であることが好ましい。

上記の方法で得られたトナー用バインダー樹脂は、ウレタン伸長したウレタン変性ポリエステル樹脂(ua-1)とポリエステル樹脂(a-2)とを主成分とするポリエステル樹脂である。このような上記バインダー樹脂は、例えば、予め前記ポリエステル樹脂(a-0)と多価イソシアネートとの反応を行い、ウレタン変性ポリエステル樹脂(ua-1)を得た後に、ドライブレンド等の手法を用いて、ポリエステル樹脂(a-2)を加える方法の他、ポリエステル樹脂(a-0)とポリエステル樹脂(a-2)と多価イソシアネートとを反応させる方法が挙げられる。

上記のトナー用バインダー樹脂は、好ましくはTHF不溶部とTHF可溶部を有する。THF不溶部が1～40重量%、好ましくは1～25重量%であり、THF可溶部は99～60質量%、好ましくは99～75質量%である。

上記THF可溶部は、そのアルコール由来の構造単位の和を100モル%として、好ましくは

上記アルコール由来の構造単位の内、

2価のアルコール由来の構造単位(2AU3)が80～100モル%であり、

3価のアルコール由来の構造単位(3AU3)が0～20モル%であり、

イソシアネート化合物由来の構造単位(IU3)が0～10モル%

の割合で含まれる。

また、上記THF不溶部は、そのアルコール由来の構造単位の和を100モル%として、好ましくは上記アルコール由来の構造単位の内、

2価のアルコール由来の構造単位(2AU4)が70～99モル%であり、

3価のアルコール由来の構造単位(3AU4)が1～30モル%であり、

イソシアネート化合物由来の構造単位(IU4)が0.1～35モル%

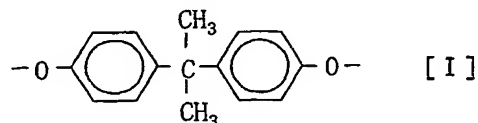
の割合で含まれる。

上記のTHF不溶成分は、後述する実施例の欄に記載する方法で得られる物であり、その中に含まれるTHF可溶成分は実質的に1質量%以下である。またTHF可溶成分中に含まれるTHF不溶成分の割合は、実質的に1質量%以下である。

上記のトナー用バインダー樹脂の熔融温度は、110℃以上である。好ましくは、110℃以上、180℃以下であり、より好ましくは120℃以上、160℃以下である。該範囲内の熔融温度を有することにより、定着性と耐オフセット性の双方の性能を満足することができる。

次に、本発明における、上記5および第6の発明について詳細に記載する。

上記第5の発明は、OH価が30~90KOHmg/gであり、ガラス転移点が0~50℃であるポリエステル樹脂(A)10~60質量%と、OH価が10KOHmg/g以下であり、分子量が1000~4000であり且つポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量100モル%に対して、少なくとも10モル%以上のイソフタル酸由来の構造を有するポリエステル樹脂(B)40~90質量%と、多価イソシアネートとから得られ、下記[I]の構造単位が、全アルコール由来の構造単位の1モル%以下であり、



熔融温度が110℃以上

であるウレタン変成ポリエステル樹脂であることを特徴とするトナー用バインダー樹脂である。

上記のポリエステル樹脂(A)は、好ましくは[[A]COO[B]O(CO)]で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリエステル樹脂であって、

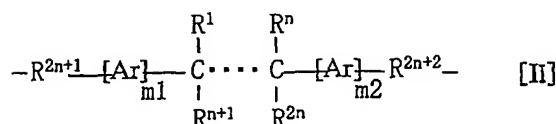
[A構造]が脂肪族、脂環族、芳香族構造を有する構造であり、

[B構造]が[II]の構造であり

(式中、Arは芳香族構造を有する基であり

$0 \leq m_1 \leq 1$ 、 $0 \leq m_2 \leq 1$ であり

-17-



$2 \leq n \leq 20$ であり

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{2n+2}$ は、炭素、水素、酸素、窒素、リン、珪素から選ばれる元素からなる基および／または共有結合であり、互いに結合して環状構造や、(二重)結合を形成しても良い。

である。より具体的には、上記のポリエステル樹脂 (A) は、通常、A 構造に対応するカルボン酸や無水カルボン酸およびカルボン酸エステルと、B 構造に対応するアルコールとから得られる。上記のカルボン酸、無水カルボン酸、カルボン酸エステルおよびアルコールとして具体的には、上記第 1 の発明で記載したカルボン酸、無水カルボン酸、カルボン酸エステルおよびアルコールが挙げられる。また、上記のポリエステル樹脂 (A) の好ましい製造方法としても上記第 1 の発明で述べたポリエステルの製造方法が例示できる。

上記ポリエステル樹脂 (A) は、トナー性能と共に、前述した PET 樹脂等を原料として用いるポリエステルの製造方法や原料コスト、供給安定性などを鑑みると、ポリエステル樹脂 (A) の全カルボン酸由来の構造の 60 モル%以上はテレフタル酸由来の構造であることが好ましく、その全アルコール由来の構造の 40 モル%以上がエチレングリコール由来の構造であることが好ましい。また、後述するトナーとした場合のスミア性の事を考慮すると、全アルコール由来の構造の 20 モル%以上はネオペンチルグリコール由来の構造であることが好ましい。

ポリエステル樹脂 (A) は、主として後述する多価イソシアネートと反応して高分子量化すると考えられる成分である。このため、ポリエステル樹脂 (A) の全アルコール由来の構造のモル数を 100 モル%とした時に、トリメチロールプロパン等、既述の 3 価以上の多価アルコール由来の構造は 2 ～ 20 モル%、好ましくは 2 ～ 12 モル%の割合で有していることが好ましい。3 価以上の多価アルコールの使用量が 2 モル%未満では、後述するウレタン化反応において、高分子化しにくく、耐オフセット性が不十分となることがあり、逆に 20 モル%を超え

るとゲル分が多くなり、定着性が悪化することがある。また、ポリエステル樹脂 (A) のOH価は30～90 KOHmg/gである。本発明において、OH価が30 KOHmg/g 未満の場合には、多価イソシアネートとの反応量が少なくなり、すなわちウレタン分が少なくなり、トナーの耐現像耐久性が悪化することがある。90 KOHmg/g より大きくなると、ポリエステル樹脂 (A) の分子量が低くなる傾向があるので高分子量化し難く、耐オフセット性が悪化することがある。

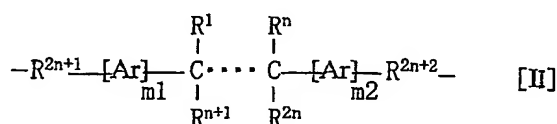
ポリエステル樹脂 (A) のガラス転移点は0～50℃である。ガラス転移点が0℃未満では、耐ブロッキング性が悪化することがあり、また、50℃を超えると定着性が悪化することがある。

また、ポリエステル樹脂 (A) の好ましい分子量は、数平均分子量で1000～4000である。数平均分子量が1000未満の場合、T_gが下がり過ぎてブロッキングを起こし易く、また4000を超えると定着性が悪化することがある。

上記のポリエステル樹脂 (B) は、好ましくはポリエステル樹脂 (A) と同様、[[A] COO [B] O (CO)] で表される構造単位の繰り返し構造を有するポリエステル樹脂であって、

[A構造] が脂肪族、脂環族、芳香族構造を有する構造であり、

[B構造] が [II] の構造であり



(式中、Ar は芳香族構造を有する基であり

$0 \leq m1 \leq 1$ 、 $0 \leq m2 \leq 1$ であり

$2 \leq n \leq 20$ であり

$\text{R}^1 \sim \text{R}^{2n+2}$ は、炭素、水素、酸素、窒素、燐、珪素から選ばれる元素からなる基および／または共有結合であり、互いに結合して環状構造や、(二重)結合を形成しても良い。)

であり、その製造に使用される好ましいカルボン酸、無水カルボン酸、カルボン酸エステル、アルコールも第1の発明の項で例示した物と同様である。但し、カ

ルボン酸由来の構造としてイソフタル酸由来の構造が、ポリエステル樹脂 (B) の全アルコール由来の構造単位の 10 モル%以上含有されていることが特徴である。

上記ポリエステル樹脂 (B) も、トナー性能と共に、前述の PET 樹脂等を原料として用いるポリエステル樹脂の製造方法や原料コスト、供給安定性などを鑑みると、ポリエステル樹脂 (B) の全カルボン酸由来の構造の 60 モル%以上、好ましくは 60～90 モル%がテレフタル酸由来の構造であることが好ましく、その全アルコール由来の構造の 40 モル%以上がエチレングリコール由来の構造であることが好ましい。また、後述するトナーとした場合のスメア性の事を考慮すると、全アルコール由来の構造の 20 モル%以上はネオペンチルグリコール由来の構造であることが好ましい。

ポリエステル樹脂 (B) は、主として後述する多価イソシアネートとは反応せず、トナーとした場合に低温定着性に寄与すると考えられる成分である。ポリエステル樹脂 (B) は、その全アルコール由来の構造のモル数を 100 モル%とした時に、10 モル%以上のイソフタル酸由来の構造を有することを特徴としている。好ましくは 10 モル%以上、40 モル%以下である。上記の様な構造とすることでポリエステル樹脂 (B) の結晶化を回避することができ、これにより、後述する定着性の良好なトナー用バインダー樹脂を得ることができる。また、該構造を有することにより、トナー化時に良好な粉碎性を示すことができる。また、ポリエステル樹脂 (B) の OH 価は、10 KOHmg/g 以下である。好ましくは 7 KOHmg/g 以下である。OH 価が 10 KOHmg/g を越えると、多価イソシアネートとの反応による高分子量化により、定着性の低下を招くことがある。

ポリエステル樹脂 (B) の分子量は、数平均分子量で 1000～4000 である。数平均分子量が 1000 未満の場合には、Tg が下がりすぎてブロッキングを起こしやすく、また 4000 を超えると定着性が悪化することがある。

また、ポリエステル樹脂 (B) の好ましいガラス転移点は 40～80℃である。ガラス転移点が 40℃未満では、耐ブロッキング性が悪化することがあり、また、80℃を超えると定着性が悪化することがある。

また、本発明のポリエステル樹脂 (A) とポリエステル樹脂 (B) の含有比率は質量比で、(A) : (B) が 10 : 90 ~ 60 : 40 であり、特に 10 : 90 ~ 40 : 60 が好ましい。ポリエステル樹脂 (A) の含有率が 10 質量%未満では、耐オフセット性が悪化することがあり、ポリエステル樹脂 (A) の含有率が 60 質量%を超えると定着性が悪化することがある。

上記の第 5 の発明においては、ポリエステル樹脂 (A)、ポリエステル樹脂 (B) 製造の際の触媒について、特に制限はないが、前述の環境保護の観点や、前述の PET 等を利用したポリエステルの製造方法を鑑みると、上記のチタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素を含有する触媒を用いることが好ましく、より好ましくはチタンおよび／またはゲルマニウムを含有する触媒であり、特に好ましくはチタンを含有する触媒である。その使用量は、原料となるポリエステル樹脂、カルボン酸、アルコールなどに対して 0.01 ~ 1.00 質量%であることが好ましい。後述するトナー用バインダー樹脂中の上記元素の含有率は、10 ppm ~ 1500 ppm であることが好ましく、更に好ましくは 30 ~ 1000 ppm である。

また、上記のポリエステルの錫の含有量は 0 ~ 5 ppm が好ましく、より好ましくは 0 ppm である。前述の通り、ポリエステルのリサイクル品を原料とした場合などに、その中に含まれていることがある錫に由来するものである。

上記第 5 の発明におけるトナー用バインダー樹脂は、上記のポリエステル樹脂 (A) とポリエステル樹脂 (B) と多価イソシアネートとから得られる。上記の多価イソシアネートとして具体的には、上記第 1 の発明の項に記載したものを同様に例示することが出来る。また、上記のポリエステル樹脂 (A) とポリエステル樹脂 (B) と多価イソシアネートとからトナー用バインダー樹脂を製造する方法についても、上記第 1 の発明で記載した方法を同様に例示することが出来る。

上記第 5 のトナー用バインダー樹脂においては、上記のビスフェノール A 骨格を有する化合物由来の構造単位は、全アルコール由来の構造単位の 1 モル%以下であり、好ましくは 0 モル%である。上記の構造単位が 1 モル%を越えると、後述するスミア性が不十分となることがある。

上記第5の発明におけるトナー用バインダー樹脂の熔融温度は、110℃以上であり、好ましくは110℃以上、180℃以下である。該範囲内の熔融温度を有することにより、定着性と耐オフセット性の双方の性能を満足する事ができる。

上記第5の発明におけるトナー用バインダー樹脂は、1～40質量%のTHF不溶成分を含んでいる。好ましくは、1～25質量%である。

上記THF可溶部は、そのアルコール由来の構造単位の和を100モル%として、好ましくは

イソフタル酸由来の構造単位(IAU5)が5モル%以上、好ましくは5～40モル%であり、

上記アルコール由来の構造単位の内、2価のアルコール由来の構造単位(2AU5)が80～100モル%であり、

3価のアルコール由来の構造単位(3AU5)が0～20モル%であり、イソシアネート化合物由来の構造単位(IU5)が0～10モル%の割合で含まれる。

また、上記THF不溶部は、そのアルコール由来の構造単位の和を100モル%として、好ましくは

上記アルコール由来の構造単位の内、2価のアルコール由来の構造単位(2AU6)が70～99モル%であり、

3価のアルコール由来の構造単位(3AU6)が1～30モル%であり、イソシアネート化合物由来の構造単位(IU6)が0.1～35モル%の割合で含まれる。

上記のTHF不溶成分は、後述する実施例の欄に記載する方法で得られる物であり、その中に含まれるTHF可溶成分は実質的に1質量%以下である。またTHF可溶成分中に含まれるTHF不溶成分の割合は、実質的に1質量%以下である。

上記第5の発明におけるトナー用バインダー樹脂のTHF不溶成分と、THF可溶成分のそれぞれの組成は、前記第1のトナー用バインダー樹脂と同様の範囲である。

上記第1～第6の発明のトナー用バインダー樹脂は、ローラーへのオフセットを防ぐ性能をより高める目的等で、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックスを含有しても良く、その添加量は、トナー用バインダー樹脂中に0～10質量%の範囲であることが好ましい。

上記ポリオレフィンワックスに相当するものの具体的商品名としては、三井化学社製ハイワックス800P、400P、200P、100P、720P、420P、320P、405MP、320MP、4051E、2203A、1140H、NL800、NP055、NP105、NP505、NP805等を例示することができるが、これに限定されるものではない。

さらに、本発明のトナー用バインダー樹脂は、セラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、密鐵、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックスを含有しても良く、その添加量は、トナー用バインダー樹脂中に0～10質量%の範囲であることが好ましい。

また、本発明のトナー用バインダー樹脂中には、本発明の効果を損なわない範囲で上記ポリエステル樹脂の他に、スチレン系共重合体、ポリオール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂等の樹脂を添加してもよい。

以下、本発明の第7の発明であるトナーに付いて詳述する。

本発明のトナーは、少なくとも先の本発明のトナー用バインダー樹脂、帯電調整剤(CCA)、着色剤、表面処理剤を含むものである。

本発明のトナー用バインダー樹脂の量は、トナー中に50～95質量%であることが好ましい。

以下、トナー用バインダー樹脂以外のものについて詳述する。

まず、着色剤について記すと、従来知られている染料及び顔料を使用することができ、具体的には例えばカーボンプラック、マグネタイト、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー、ニグロシン染料(C. I. No. 50415)、アニリンブルー(C. I. No. 50405)、チャコールブルー(C. I. No. azoec Blue 3)、クロームイエロー

ー (C. I. No. 14090), ウルトラマリンブルー (C. I. No. 77103), デュポンオイルレッド (C. I. No. 26105), オリエントオイルレッド#330 (C. I. No. 60505), キノリンイエロー (C. I. No. 47005), メチレンブルークロライド (C. I. No. 52015), フタロシアニンブルー (C. I. No. 74160), マラカイトグリーンオキサレート (C. I. No. 42000) 等を使用することができる。その添加量としては、トナー用バインダー樹脂100質量部に対して3~15質量部であることが好ましい。

また、帯電調整剤としては、ニグロシン、4級アンモニウム塩や含金属アゾ染料をはじめとする公知の帯電調整剤を適宜選択して使用することができ、その使用量はトナー用バインダー樹脂100質量部に対して、通常用いられる0.1~10質量部である。

次に表面処理剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、ポリテトラフロロエチレン、ポリビニリデンクロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン超微粒子、シリコーンといった微粉末を挙げることができ、その添加量は、トナー用バインダー樹脂100質量部に対して0.1~20質量部で使用するが好適である。

本発明のトナーは、ポリオレフィンワックスを含んでも良く、その量はトナー用バインダー樹脂100質量部に対して0~10質量部である。ポリオレフィンワックスとして具体的には、上記第1~第6の発明のトナー用バインダー樹脂の項に記載した物を例示することが出来る。

これらの材料を含む本発明のトナーの製造方法としては、本発明のトナー用バインダー樹脂、着色剤、必要であればその他の添加剤を粉体混合機により十分に混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーといった混練機を用いて熔融、混練して各構成成分を十分に混合する。これを冷却後、粉碎、分級を行なって、通常8~20 μ mの範囲の粒子を集め、粉体混合法により表面処理剤をまぶしてトナーを得る。

本発明により得られるトナーは種々の現像プロセス、例えばカスケード現像法、

磁気ブラシ法、パウダー・クラウド法、タッチダウン現像法、キャリアとして粉砕法によって製造された磁性トナーを用いる所謂マイクロトナーニング法、磁性トナー同士の摩擦帯電によって必要なトナー電荷を得る所謂バイポーラー・マグネチックトナー法などに用いることができるが、これに限定されるものではない。

また、本発明により得られるトナーは、種々の定着方法に用いることができる。具体的には、オイルレスヒートロール法、オイル塗布ヒートロール法、フラッシュ法、オープン法、圧力定着法などが例示でき、特にオイルレスヒートロール法、フラッシュ法に用いることが好ましい。

更に、本発明のトナーは、ファーブラシ法、ブレード法等の種々のクリーニング方法に用いることができる。

本発明のトナーは、定着性、耐オフセット性等に優れている事に加え、驚くべきことにスメア性にも優れている。スメア性とは、定着画像、すなわち定着されたトナーの、他の紙への転写の程度を示すものである。より具体的には、定着されたトナーが他の紙と擦れることにより、該トナーの表面がその紙を汚してしまう現象を示す。スメア性に優れたトナーは、画像定着させた用紙を他の紙に接触させたときの画像の転写が極めて少なく、すなわち他の紙を汚すことが少ない。このため、両面印刷や両面コピーで複数枚の書類を作成しても、他紙の画像を汚すことが殆ど無く、実用上大変好ましいトナーである。

実施例

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以降「部」は、特に断わらない限り質量%を表す。

本発明におけるトナー用バインダー樹脂の熔融温度は以下のようにして求めた。島津フローテスターCF T 5 0 0 D（島津製作所製）を用い、以下の条件で測定を行なう。

ダイスの細孔	;	直径1 mm、長さ1 mm
試料量	;	1 c m ³
昇温速度	;	6 °C / 分

荷重 ; $20 \text{ Kg} / \text{cm}^2$

次いで、温度 - ピストンストローク（試料流出量）曲線から、流出開始温度と流出終了温度における、ピストンストローク値の差の $1/2$ を求め、そのピストンストローク値における温度を求める。この温度を熔融温度とした。

本発明におけるガラス転移点（ T_g ）は、示差走査型熱量測定法（DSC）に従い、DSC-20（セイコー電子工業社製）によって測定した。試料約 10 mg を -20°C から 100°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させ、得られたカーブのベースラインと吸熱ピークの傾線の交点より T_g を求める。この昇温測定の前に、一旦樹脂を 200°C 程度まで昇温させ、5 分間保持した後、即座に常温（ 25°C ）まで降温する操作を行い、樹脂の熱履歴を統一することが望ましい。

本発明において、THF 不溶成分量と THF 可溶成分量は、以下のようにして求められる。約 2.5 g の樹脂と約 47.5 g の THF を用いて約 5 質量% の溶液を調製する。（以下、上記溶液の濃度を "RC" と示す。RC は、上記の樹脂質量と THF 質量の精秤値から求められる値である。）すなわち上記の混合物を $25 \pm 3^\circ\text{C}$ で 12 時間攪拌し、可溶成分を完全に溶解させる。次いで得られた溶液を 16 時間静置する。不溶部と上澄みとが分離した後、上澄み液を濃度分析のために分析する。（以下、上澄み液の濃度を "SC" と示す。この値は上澄み液約 5 g を採取した精秤値と、 150°C で 1 時間乾燥してテトラヒドロフランを除去し、残った樹脂の質量の測定値から計算される。）

THF 不溶成分と THF 可溶成分の値は、RC 値と SC 値とから下記の式によって求められる。

$$\text{THF 可溶成分比率} = (\text{SC} / \text{RC}) \times 100 \quad (\%)$$

$$\text{THF 不溶成分比率} = [(\text{RC} - \text{SC}) / \text{RC}] \times 100 \quad (\%)$$

次に、該溶液から上澄み液をデカンテーションによって除き、残査を THF で数回洗浄する。その残査を減圧下、 40°C で乾燥して THF 不溶成分が得られる。

本発明における酸価は、樹脂 1 g を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数をいう。酸価の測定は、中和滴定法により求めた。試料 5 g をキシレン/ジメチルホルムアミド = $1/1$ （質量比）の混合溶剤 50 cc に溶解させ、指示薬

としてフェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加えた後、1/10規定 KOH水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から酸価 (mg KOH/g) を算出した。

また、本発明におけるOH価の測定は、下記の酸無水物による逆滴定により行った。樹脂2gに、別途調製したフタル化試薬(ピリジン500cc/フタル酸70g/イミダゾール10gの割合で調製)5ccを加え、溶解させた後、100℃で1時間静置させる。その後、該樹脂溶液に水1cc、テトラヒドロフラン70cc、フェノールフタレイン/エタノール溶液を数滴加え、0.4規定NaOH水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量からOH価 (KOHmg/g) を算出した。また、本発明における樹脂中の金属定量分析は、高周波プラズマ発光分析装置SPS1200A(セイコー電子工業社製)によって測定した。

本発明における樹脂の分子量および分子量分布の測定は、GPCを用いて求めたものである。測定は、市販の単分散標準ポリスチレンを標準とし、以下の条件で行った。

検出器 ; SHODEX RI-71S
溶剤 ; テトラヒドロフラン
カラム ; KF-G + KF-807L x 3 + KF800D(直列接続)
流速 ; 1.0 ml/分
試料 ; 0.25 % THF 溶液

なお、測定の信憑性は上記の測定条件で行った NBS706 ポリスチレン試料 ($M_w=288,000$, $M_n=137,000$, $M_w/M_n=2.11$) の M_w/M_n が、 2.11 ± 0.10 となることにより確認し得る。

ポリエステル樹脂製造例 1

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、フレーク状のリサイクルPET(重量平均分子量: 75000)をPET中のエチレングリコールユニット単位で67モル%、ネオペンチルグリコール21モル%、トリメチロールプロパン12モル%、テレフタ

ル酸 32 モル%、安息香酸 9 モル%、テトラ (2 - エチルヘキシル) チタネート (松本製薬工業株式会社製; オルガチックス TA-30) 0.2 質量% を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 250℃ で解重合および脱水重縮合を行った。反応生成物の酸価が所定値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂 1 を得た。得られた樹脂の T_g は 58.4℃ であり、熔融温度は 131℃ であった。

ポリエステル樹脂製造例 2

5 リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、フレーク状のリサイクル PET (重量平均分子量: 75000) を PET 中のエチレングリコールユニット単位で 64 モル%、ネオペンチルグリコール 22 モル%、トリメチロールプロパン 14 モル%、テレフタル酸 38 モル%、安息香酸 7 モル%、テトラノルマルブチルチタネート (松本製薬工業株式会社製; オルガチックス TA-25) 0.3 質量% を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 250℃ で解重合および脱水重縮合を行った。反応生成物の酸価が所定値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂 2 を得た。得られた樹脂の T_g は 60.4℃ であり、熔融温度は 141℃ であった。

ポリエステル樹脂製造例 3

5 リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、フレーク状のリサイクル PET (重量平均分子量: 75000) を PET 中のエチレングリコールユニット単位で 60 モル%、ネオペンチルグリコール 30 モル%、トリメチロールプロパン 10 モル%、テレフタル酸 35 モル%、安息香酸 10 モル%、テトライソプロピルチタネート (松本製薬工業株式会社製; オルガチックス TA-10) 0.5 質量% を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら 250℃ で解重合および脱水重縮合を行った。反応生成物の酸価が所定値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂 2 を得た。得られた樹脂の T_g は 61.2℃ であり、熔融温度は 124℃ であった。

ポリエステル樹脂製造例 4

5 リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、フレーク状のリサイクルPET（重量平均分子量：75000）をPET中のエチレングリコールユニット単位で63モル%、商品名アクトコールKB300（三井武田ケミカル社製：ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物）27モル%、トリメチロールプロパン10モル%、テレフタル酸31モル%、安息香酸12モル%、ジブチル錫オキサイド0.5質量%を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら250℃で解重合および脱水重縮合を行った。反応生成物の酸価が所定値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂6を得た。得られた樹脂のTgは60.4℃であり、溶融温度は124℃であった。

上記の樹脂の製造結果を表1に示す。

表1 ポリエステル樹脂の製造例

樹脂	1	2	3	4
PET (mol%)	67	64	60	63
ネオペンチルグリコール (mol%)	21	22	30	—
KB300 (mol%)	—	—	—	27
トリメチロールプロパン (mol%)	12	14	10	10
テレフタル酸 (mol%)	32	38	35	31
安息香酸 (mol%)	9	7	10	12
触媒種	テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート	テトラノルマルブチルチタネート	テトライソプロピルチタネート	ジブチル錫オキサイド
触媒量(質量%)	0.2	0.3	0.5	0.5
Tg (°C)	58.4	60.4	61.2	60.4
溶融温度(°C)	131	141	124	125
THF可溶部	(質量%)	96	93	98
	2AU1(mol%)	90	89	91
	3AU1(mol%)	10	11	9
THF不溶部	(質量%)	4	7	2
	2AU2(mol%)	87	84	87
	3AU2(mol%)	13	16	13

以下に実施態様について実施例1を代表例として具体的に記述する。樹脂2～4について、即ち実施例2、3及び比較例1についても実施例1と同様な操作を行って樹脂及びトナーを得て評価を行った。評価結果を併せて表2に示す。

実施例 1

樹脂1を100質量部に対してカーボンブラック（MA-100・三菱化学社

製) 6 質量部、帯電調整剤 (BONTRON E-84 ; オリエント化学工業社製) 1. 5 部、ポリプロピレンワックス (ハイワックス NP 105 ; 三井化学製) 2. 0 部をヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30 (池貝鉄工社製) にて 120℃ で熔融混練して塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉砕機 (日本ニューマチック社製 IDS 2 型) にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径 10 μ m (5 μ m 以下 3 質量%、20 μ m 以上 2 質量%) のトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー 100 質量部に対して、疎水性シリカ (R-972、アエロジル社製) を 0.5 質量部となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、以下に記す①、②、③の方法によって定着性、耐オフセット性、スメア性を調べた。

① 定着性

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ロールの定着速度は 200 mm/sec とし、熱ローラーの温度を 5℃ ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム (トンボ鉛筆社製) により、0.5 Kg 重の荷重をかけ、10 回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が 70% 以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧 (温度 22℃, 相対湿度 55%) とした。

- | | | | |
|-----|--------|---|---------------|
| 1 ; | 最低定着温度 | ≤ | 180℃ |
| 2 ; | 200℃ | ≥ | 最低定着温度 > 180℃ |
| 3 ; | 最低定着温度 | > | 200℃ |

上記の内「1」は、製品として使用可能なレベルである。

② スメア性

定着性の評価に準じて、未定着画像を作成し、この未定着画像を熱ローラー定着装置にて定着させた。トナーの定着は、熱ロールの定着速度 250 mm/sec、熱

ローラーの温度 170℃とし、行った。得られた定着画像のベタ黒部分 (I.D.=1.35 ~1.45 ; マクベス濃度計により測定) を、市販のコピー用紙にて、500g 重の荷重で 3 往復擦った。擦り試験後のコピー用紙の汚れ度合いを、コピー用紙の画像濃度 (I.D.) をマクベス式反射濃度計により測定することで確認した。なお、環境条件は常温常圧 (温度 22℃, 相対湿度 55%) とした。

- 1 ; I.D. \leq 0.9 (汚れが少ない)
- 2 ; 1.2 \geq I.D. $>$ 0.9
- 3 ; I.D. $>$ 0.12 (汚れが多い)

上記の内「1」、「2」は、製品として使用可能なレベルである。

③ 耐オフセット性

耐オフセット性の評価は、上記最低定着温度の測定に準ずるが、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行い、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、環境条件は、常温常圧 (温度 22℃, 相対湿度 55%) とした。

- 1 ; オフセット発生温度 \geq 210℃
- 2 ; 210℃ $>$ オフセット発生温度 \geq 170℃
- 3 ; 170℃ $>$ オフセット発生温度

上記の内「1」は、製品として使用可能なレベルである。

表 2 の結果から明らかなように、本発明により製造されたトナー用バインダー樹脂を用いたトナー 1 ~ 3 は、定着性、耐オフセット性だけでなくスミア性にも優れている。

表2 トナーの評価結果

実施例 / 比較例 No.	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
樹脂	樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4
定着性	1	1	1	1
スミア性	2	2	2	3
耐オフセット性	1	1	1	1

次に、ウレタン変成ポリエステル型トナー用バインダー樹脂およびトナーの製造と評価を行った。トナーの評価として、定着性、耐オフセット性、スミア性、現像耐久性を実施した。なお、定着性、耐オフセット性の評価は、評価条件を変更し、下記の④、⑤の方法で実施した。また現像耐久性の評価方法は下記⑥の方法で実施した。これらの評価方法の詳細を下記に示す。

④ 定着性

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ロールの定着速度は300mm/secとし、熱ローラーの温度を5℃ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム（トンボ鉛筆社製）により、0.5Kg重の荷重をかけ、10回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が70%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧（温度22℃、相対湿度55%）とした。

- | | | | | |
|---|---|--------|---|---------------|
| 1 | ; | 最低定着温度 | ≤ | 160℃ |
| 2 | ; | 170℃ | ≥ | 最低定着温度 > 160℃ |
| 3 | ; | 180℃ | ≥ | 最低定着温度 > 170℃ |
| 4 | ; | 190℃ | ≥ | 最低定着温度 > 180℃ |
| 5 | ; | 最低定着温度 | > | 190℃ |

上記の内「1」～「4」は、製品として使用可能なレベルである。

⑤ 耐オフセット性

耐オフセット性の評価は、上記④で記した最低定着温度の測定に準ずるが、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定

着装置により定着処理を行い、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、環境条件は、常温常圧（温度22℃，相対湿度55％）とした。

- 1 ; オフセット発生温度 \geq 240℃
- 2 ; 240℃ > オフセット発生温度 \geq 220℃
- 3 ; 220℃ > オフセット発生温度 \geq 210℃
- 4 ; 210℃ > オフセット発生温度

上記の内「1」、「2」、「3」は、製品として使用可能なレベルである。

⑥ 現像耐久性

市販の複写機(東芝製、プレシオ5560)により連続して100,000枚にわたる実写テストを行った後、画像濃度、画質が劣化し始める枚数により評価した。

- 1 : 7万枚以上でも劣化しない
- 2 : 5万枚以上、7万枚未満の範囲で劣化
- 3 : 5万枚未満で劣化

上記の内「1」、「2」は、製品として使用可能なレベルである。

ウレタン変性ポリエステル樹脂製造例

ポリエステル樹脂(a-0)および(a-2)の製造は以下の方法で行った。樹脂a0-1について具体的に例示する。樹脂a0-2、a0-3およびa2-1～a2-5は、触媒種、触媒添加量、モノマー組成を、表3、表4に示される配合比に変更した以外は樹脂a0-1と同様の操作により得た。なお、得られた樹脂の酸価およびOH価を表3、表4に併せて示す。

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、全アルコール成分のモル数100モル%に対して、フレーク状のリサイクルPET（重量平均分子量：75000）をPET中のエ

チレングリコールユニット単位で43mol%、ネオペンチルグリコール43mol%、トリエチレングリコール9mol%、トリメチロールプロパン5mol%、テレフタル酸48mol%およびテトラ(2-エチルヘキシル)チタネート(松本製薬工業株式会社製；オルガチックSTA-30)0.2質量%を仕込み、フ

表3: ポリエステル樹脂(a-0)の製造例

樹脂	a0-1	a0-2	a0-3
PET (mol%)	43	58	50
ネオペンチルグリコール (mol%)	43	25	-
ビスフェノールA-2,2'-ジプロピレンオキサイド付加物 (mol%) *	-	-	21
トリエチレングリコール (mol%)	9	9	18
トリメチロールプロパン (mol%)	5	8	8
テレフタル酸 (mol%)	48	33	34
触媒種	テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート	テトラアルマルブチルチタネート	ジブチル錫オキサイド
触媒量 (wt%)	0.2	0.1	0.5
酸価 (mgKOH/g)	8	11	8
OH価 (mgKOH/g)	54	62	59

* 商品名 アクトールKB-300

表4: ポリエステル樹脂(a-2)の製造例

樹脂	a2-1	a2-2	a2-3	a2-4	a2-5
PET (mol%)	65	40	73	80	67
ネオペンチルグリコール (mol%)	30	47	21	17	-
ビスフェノールA-2,2'-ジプロピレンオキサイド付加物 (mol%) *	-	-	-	-	29
トリメチロールプロパン (mol%)	5	13	6	3	4
テレフタル酸 (mol%)	33	63	30	21	37
安息香酸 (mol%)	15	11	14	9	13
触媒種	テトラアルマルブチルチタネート	テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート	テトラメチルチタネート	チタンエチルアセトアセテート	ジブチル錫オキサイド
触媒量 (wt%)	0.2	0.3	0.5	0.5	0.5
酸価 (mgKOH/g)	17	12	36	25	35
OH価 (mgKOH/g)	8	7	9	6	5

* 商品名 アクトールKB-300

ラスコ内に窒素を導入しながら250℃で解重合および脱水重縮合を行った。反応生成物の酸価が、表3に示す値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂a0-1を得た。

以下に実施態様について実施例4を代表例として具体的に記述する。樹脂6～12について、即ち実施例5～8及び比較例2～4についても実施例4と同様な操作を行って樹脂およびトナーを得て評価を行った。これらについて、樹脂(a-0)

と樹脂(a-2)の配合比やトリレンジイソシアネート添加量、樹脂分析結果、樹脂中の金属定量分析結果、トナー特性評価を実施例4と併せて表5に示す。

(実施例4)

樹脂 a0-1 を 30 質量%、樹脂 a2-1 を 70 質量%およびトリレンジイソシアネートを 2.2 質量%とを、樹脂の総流量として 20 Kg/h の速度で、二軸押出混練機（栗本鉄工所製、KEX-40）へフィードしてゆき、180℃の温度、スクリー回転数 150 rpm にて混練反応を行い、ウレタン変性ポリエステル樹脂 5 を得た。得られた樹脂の Tg は 58.4℃であり、熔融温度は 144℃であった。

このウレタン変性ポリエステル樹脂 5 を 100 質量%に対してカーボンブラック（MA-100・三菱化学社製）6 質量%、帯電調整剤（BONTRON E-84；オリエント化学工業社製）1.0 質量%、ポリプロピレンワックス（ハイワックス NP105；三井化学製）2.0 質量%をヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出機・PCM-30（池貝鉄工社製）にて 120℃、150 rpm で熔融混練し、塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉碎機（日本ニューマチック社製 IDS2 型）にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径 10 μm（5 μm 以下 3 質量%、20 μm 以上 2 質量%）のトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー 100 質量%に対して、疎水性シリカ（R-972、アエロジル社製）を 0.5 質量%となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、定着性、スメア性、耐オフセット性、現像耐久性を調べた。結果を表5に示す。

表5の結果から明らかなように、本発明により製造されたトナー用樹脂 5～9 を用いたトナーは、いずれも優れた定着性能と耐オフセット性能および現像耐久性だけでなく、優れたスメア性を示すことが分かる。

次に、他のウレタン変性ポリエステル樹脂を用いたトナー用バインダー樹脂およびトナーの製造と評価を行った。評価方法として、スメア性、定着性 (④)、耐オフセット性 (⑤)、現像耐久性に加え、以下の項目を追加した。

表5: トナー用バインダー樹脂物性値およびトナーの評価結果

実施例 / 参考例 No.		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂		樹脂5	樹脂6	樹脂7	樹脂8	樹脂9	樹脂10	樹脂11	樹脂12
樹脂 a-0	種類	a0-1	a0-2	a0-2	a0-1	a0-1	a0-3	a0-2	a0-1
	(質量%)	30	40	35	25	50	45	25	30
樹脂 a-2	種類	a2-1	a2-2	a2-3	a2-4	a2-2	a2-3	a2-5	a2-5
	(質量%)	70	60	65	75	50	55	75	70
トリレンジシアネート (質量%)		2.2	2.5	1.8	1.5	3.6	3.7	1.9	2.4
T _g (°C)		58.4	62.8	58.3	56.1	57.2	60.3	58.7	57.6
溶融温度(°C)		144	149	128	122	131	138	123	135
金属含有量 (ppm)	Sn	0	0	0	0	0	1062	1721	697
	Ti	235	186	928	441	207	753	29	116
定着性(4)		2	2	2	2	2	2	2	2
スミア性		1	1	1	1	1	3	3	3
耐オフセット性(5)		1	1	1	1	1	1	1	1
現像耐久性		1	1	1	1	1	1	1	1
THF可溶部	(質量%)	90	86	95	97	94	92	97	93
	2AU3(mol%)	95	88	93	98	95	93	96	96
	3AU3(mol%)	5	12	7	4	5	7	4	4
	IU3(mol%)	3	3	2	2	5	6	3	4
THF不溶部	(質量%)	10	14	5	3	6	8	3	7
	2AU4(mol%)	95	92	94	92	95	92	92	95
	3AU4(mol%)	5	8	6	8	5	8	8	5
	IU4(mol%)	13	12	10	14	13	15	23	17

⑦ トナー粉碎性

日本ニューマチック社製ジェット粉碎機(I式ミル)にて微粉碎して得られる微粉の粒度分布をコールターカウンターにて測定し、50%粒径により以下のように判定した。

- 1 : 50%粒径が6.5 μm 以上、8.5 μm 未満
- 2 : 50%粒径が8.5 μm 以上、10 μm 未満
- 3 : 50%粒径が10 μm 以上、11.5 μm 未満
- 4 : 50%粒径が11.5 μm 以上

上記の内「1」、「2」、「3」は、製品として使用可能なレベルである。

⑧ 耐ブロッキング性

温度50℃で3日間放置した後のトナー粉体の凝集程度を目視にて判断した。

- 1 : ブロッキングしていない
- 2 : 一部ブロッキングしている
- 3 : ブロッキングがひどい

上記の内「1」、「2」は、製品として使用可能なレベルである。

ウレタン変性ポリエステル樹脂製造例(その2)

ポリエステル樹脂(A)および(B)の製造は以下の方法で行った。樹脂A-1について具体的に例示する。樹脂A-2~A-7およびB-1~B-7は、モノマー組成を、

表6、表7に示される配合比に変更した以外は樹脂A-1と同様の操作により得た。

なお、得られた樹脂の酸価、OH価、TgおよびMnを表6、表7に併せて示す。

表6: ポリエステル樹脂(A)の製造例

樹脂No.	仕込み組成					樹脂(A)の性質			
	PET (mol%)	ネオペンチル グリコール (mol%)	トリエチレン グリコール (mol%)	トリメチロール プロパン (mol%)	テレフタル酸 (mol%)	酸価 (mgKOH/g)	OH価 (mgKOH/g)	Tg (°C)	Mn
A-1	60	25	8	7	28	7	68	38	2700
A-2	65	20	8	7	26	8	61	44	3400
A-3	60	27	10	3	29	5	52	43	3300
A-4	61	26	9	4	25	11	78	26	1500
A-5	60	32	8	—	28	10	57	36	2300
A-6	59	35	—	6	32	5	62	54	3200
A-7	60	32	5	3	35	9	26	41	4700

表7: ポリエステル樹脂(B)の製造例

樹脂No.	仕込み組成					樹脂(B)の性質			
	PET (mol%)	ネオペンチル グリコール (mol%)	イソフタル酸 (mol%)	テレフタル酸 (mol%)	安息香酸 (mol%)	酸価 (mgKOH/g)	OH価 (mgKOH/g)	Tg (°C)	Mn
B-1	70	30	32	—	6	25	3	56	2500
B-2	70	30	23	—	10	4	7	50	3200
B-3	70	30	32	—	12	34	4	44	1300
B-4	70	30	38	—	10	38	5	61	3100
B-5	70	30	—	32	8	23	4	55	2200
B-6	70	30	30	—	—	15	6	68	4500
B-7	70	30	37	—	8	25	12	63	3700

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、全アルコール成分のモル数100モル%に対して、フレーク状のリサイクルPET（重量平均分子量：75000）をPET中のエチレングリコールユニット単位で60mol%、ネオペンチルグリコール25mol%、トリエチレングリコール8mol%、トリメチロールプロパン7mol%、テレフタル酸28mol%およびテトラ（2-エチルヘキシル）チタネート（松本製薬工業株式会社製；オルガチックスタ-30）0.3質量%を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら250℃で解重合および脱水重縮合を行った。反応生成物の酸価が、表6に示す値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎して樹脂A-1を得た。

以下に実施態様について実施例9を代表例として具体的に記述する。樹脂14～29について、即ち実施例10～24及び比較例5についても実施例1と同様な操作を行って樹脂およびトナーを得て評価を行った。これらについて、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の配合比やトリレンジイソシアネー

ト添加量、樹脂分析結果（T_gおよび溶融温度）、樹脂中の金属定量分析結果、トナー性能評価結果を実施例9と併せて表8および表9に示す。

表8: トナー用バインダー樹脂物性値およびトナーの評価結果

実施例 / 比較例 No.	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
樹脂	樹脂13	樹脂14	樹脂15	樹脂16	樹脂17	樹脂18	樹脂19	樹脂20	樹脂21
樹脂 A	種類	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-1	A-3
	(質量%)	30	15	50	40	30	25	30	35
樹脂 B	種類	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-2	B-2
	(質量%)	70	85	50	60	70	75	70	65
トリレンジイソシアネート (質量%)	2.5	1.8	3.2	2.8	2.6	4.5	1.7	3.1	1.7
T _g (°C)	57.9	56.8	58.6	59.8	51.1	63.3	56.1	60.4	54.9
溶融温度(°C)	138	131	151	139	128	152	125	127	119
金属含有量 (ppm)	Sn	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ti	241	252	239	254	251	248	257	254
定着性(④)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
スミア性	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐オフセット性(⑤)	1	2	1	1	1	1	1	1	2
現像耐久性	1	1	1	1	1	1	1	1	1
粉砕性	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐ブロッキング性	1	1	1	1	2	1	1	1	1
THF可溶部	(質量%)	91	94	84	88	95	86	97	96
	2AU5(mol%)	99	100	97	98	100	100	98	99
	3AU5(mol%)	1	1	3	2	4	4	2	1
	IU5(mol%)	3	1	4	4	3	3	4	3
	IAU5(mol%)	24	30	21	16	24	33	17	16
THF不溶部	(質量%)	9	8	16	12	5	14	3	4
	2AU6(mol%)	93	93	93	93	97	96	93	97
	3AU6(mol%)	7	7	7	7	3	4	7	3
	IU6(mol%)	16	26	12	12	16	32	16	13

表9: トナー用バインダー樹脂物性値およびトナーの評価結果

実施例 / 比較例 No.	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例5
樹脂	樹脂22	樹脂23	樹脂24	樹脂25	樹脂26	樹脂27	樹脂28	樹脂29
樹脂 A	種類	A-5	A-6	A-7	A-1	A-1	A-1	A-2
	(質量%)	40	35	30	35	35	35	80
樹脂 B	種類	B-1	B-1	B-1	B-5	B-6	B-7	B-1
	(質量%)	60	65	70	65	65	65	20
トリレンジイソシアネート (質量%)	2.7	2.5	2.4	2.4	2.3	2.5	5.1	1.8
T _g (°C)	59.4	66.4	59.1	58.7	63.1	61.2	58.7	53.4
溶融温度(°C)	134	142	124	134	136	134	129	109
金属含有量 (ppm)	Sn	0	0	0	0	0	0	0
	Ti	253	248	254	253	249	254	255
定着性(④)	1	4	2	4	4	4	4	3
スミア性	1	1	1	1	1	1	1	2
耐オフセット性(⑤)	3	3	3	1	1	1	1	4
現像耐久性	1	1	1	1	1	1	2	3
粉砕性	2	2	1	3	3	3	3	4
耐ブロッキング性	1	1	1	1	1	1	2	3
THF可溶部	(質量%)	88	86	96	92	93	91	85
	2AU5(mol%)	100	99	100	98	98	98	95
	3AU5(mol%)	0	1	<1	2	2	2	5
	IU5(mol%)	3	3	3	4	3	3	8
	IAU5(mol%)	21	24	22	0	21	27	8
THF不溶部	(質量%)	12	14	4	8	7	9	15
	2AU6(mol%)	100	94	97	93	93	93	93
	3AU6(mol%)	0	6	3	7	7	7	7
	IU6(mol%)	15	12	21	12	16	14	12

(実施例9)

樹脂A-1を30質量%、樹脂B-1を70質量%およびトリレンジイソシアネートを2.5質量%とを、樹脂の総流量として20Kg/hの速度で、二軸押出

混練機（栗本鉄工所製、KEX-40）へフィードしてゆき、175℃の温度、スクリー回転数150rpmにて混練反応を行い、ウレタン変性ポリエステルであった。

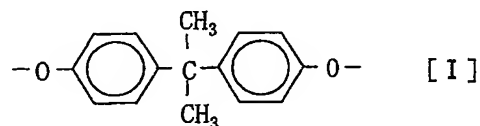
このウレタン変性ポリエステル樹脂13を100質量%に対してカーボンブラック（MA-100・三菱化学社製）6質量%、帯電調整剤（BONTRON E-84；オリエント化学工業社製）1.0質量%、ポリプロピレンワックス（ハイワックスNP105；三井化学製）2.0質量%をヘンシェルミキサーにて分散混合した後、二軸押出混練機・PCM-30（池貝鉄工社製）にて120℃、150rpmで熔融混練し、塊状のトナー組成物を得た。このトナー組成物をハンマーミルにて粗粉碎した。さらに、ジェット粉碎機（日本ニューマチック社製IDS2型）にて微粉碎し、ついで気流分級して平均粒径8.5μmのトナー微粉末を得た。次いで、上記トナー100質量%に対して、疎水性シリカ（R-972、アエロジル社製）を0.5質量%となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。このトナー粒子を用いて、定着性、耐オフセット性、現像耐久性を調べた。

表8、表9の結果から明らかなように、本発明により製造されたトナー用樹脂1～9を用いたトナーは、いずれも優れたトナー性能バランスを有している。

請求の範囲

1, 少なくともカルボン酸由来の構造とアルコール由来の構造とからなるポリエステル構造を有するトナー用バインダー樹脂であって、

下記 [I] の構造単位が、全アルコール由来の構造単位の 1 モル%以下であり、



錫の含有率が 5 p p m 以下であり

チタン、ゲルマニウム、アルミニウムから選ばれる元素の含有率が 10 p p m ~ 1500 p p m であり、

熔融温度が 110℃以上

である事の特徴とするトナー用バインダー樹脂。

2, 全てのカルボン酸由来の構造単位と全アルコール由来の構造単位の和を 100 モル%とした場合に

0. 1 ~ 10 モル%のイソシアネート化合物由来の構造単位を有することを特徴とする請求項 1 記載のトナー用バインダー樹脂。

3, THF 不溶成分が 0 ~ 40 質量%

THF 可溶成分が 100 ~ 60 質量%

である請求項 1 記載のトナー用バインダー樹脂。

4, カルボン酸由来の構造の 60 モル%以上がテレフタル酸由来の構造であり、アルコール由来の構造単位の 40 モル%以上がエチレングリコール由来の構造であり、

アルコール由来の構造単位の 75 モル%以上がエチレングリコールとネオペンチルグリコール由来の構造であることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用バインダー樹脂である。

5, 少なくともカルボン酸由来の構造とアルコール由来の構造とからなるポリエステル構造を有するトナー用バインダー樹脂であって、

OH 価が 30～90KOHmg/g であり、

ガラス転移点が 0～50℃であるポリエステル樹脂 (A) 10～60 質量%と、

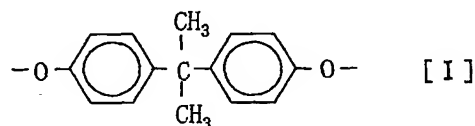
OH 価が 10KOHmg/g 以下であり、

分子量が 1000～4000 であり、

且つポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量 100 モル%に対して、少なくとも 10 モル%以上のイソフタル酸由来の構造を有するポリエステル樹脂 (B) 40～90 質量%と

多価イソシアネートとから得られ、

下記 [I] の構造単位が、全アルコール由来の構造単位の 1 モル%以下であり、



熔融温度が 110℃以上

であるトナー用バインダー樹脂。

6, ポリエステル (A) の数平均分子量が 1000～4000 であり且つポリエステルを構成するアルコール由来単位の全量 100 モル%に対して、2～20 モル%の 3 価以上の多価アルコール由来の構造を有し、

ポリエステル (B) のガラス転移点が 40～80℃であることを特徴とする請求項 5 記載のトナー用バインダー樹脂。

7, 請求項 1 または請求項 5 いずれかに記載のトナー用バインダー樹脂を用いたトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03G9/087, C08G63/685, C08G63/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03G9/087, C08G63/685, C08G63/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-60703 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 March, 1999 (05.03.99), Full text (Family: none)	1, 7 2-6
X Y	JP 9-302082 A (Kao Corp.), 25 November, 1997 (25.11.97), Par. Nos. [0011], [0023] to [0024] (Family: none)	1, 7 2-6
Y	JP 10-10777 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 January, 1998 (16.01.98), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2003 (17.11.03)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-148867 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 2000-275902 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.00), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 2001-324832 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 November, 2001 (22.11.01), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 2000-39738 A (Mita Industrial Co., Inc.), 08 February, 2000 (08.02.00), Full text & EP 974871 A	1-7
Y	JP 2000-234011 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 August, 2000 (29.08.00), Full text & EP 1011031 A & US 6395843 A	5-7
Y	JP 11-282203 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text (Family: none)	5-7
Y	JP 11-305481 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 05 November, 1999 (05.11.99), Full text (Family: none)	5-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/09811

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087Int. Cl⁷ C08G 63/685Int. Cl⁷ C08G 63/82

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087Int. Cl⁷ C08G 63/685Int. Cl⁷ C08G 63/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-60703 A (三菱レイヨン株式会社) 1999. 03. 05, 全文 (ファミリーなし)	1, 7 2-6
X Y	JP 9-302082 A (花王株式会社) 1997. 11. 2 5, 【0011】、【0023】～【0024】、(ファミリーなし)	1, 7 2-6
Y	JP 10-10777 A (三菱レイヨン株式会社) 1998. 01. 16, 全文、(ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈

2H

9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-148867 A (三洋化成工業株式会社) 20 02. 05. 22、全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2000-275902 A (三菱レイヨン株式会社) 20 00. 10. 06、全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2001-324832 A (積水化学工業株式会社) 20 01. 11. 22、全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2000-39738 A (三田工業株式会社) 2000. 02. 08、全文 & EP 974871 A	1-7
Y	J P 2000-234011 A (三井化学株式会社) 200 0. 08. 29、全文 & EP 1011031 A & US 6395843 A	5-7
Y	J P 11-282203 A (三井化学株式会社) 1999. 1 0. 15、全文 (ファミリーなし)	5-7
Y	J P 11-305481 A (三井化学株式会社) 1999. 1 1. 05、全文 (ファミリーなし)	5-7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.